

10 Rec'd PCT/PTO

07 JAN 2005



26 AUG 2003

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

REC'D 18 SEP 2003

WIPO

PCT

Aktenzeichen: 102 32 818.8

Anmeldetag: 19. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co KG,
Bad Säckingen//DE

Bezeichnung: Verdichtung keramischer Werkstoffe mit Hilfe von
elektromagnetischen Zentimeterwellen

IPC: C 04 B 35/64

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Verdichtung keramischer Werkstoffe mit Hilfe von elektromagnetischen Zentimeterwellen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die thermische Verdichtung poröser Keramikteile insbesondere mit kleinem Materialvolumen bis zu 10 cm^3 . Die thermische Verdichtung erfolgt durch elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 5 bis 20 cm über dissipative elektrische oder magnetische Polarisierungseffekte des Materials.

Derartige Verfahren werden bisher zur Trocknung, Entbinderung und Sinterung sehr großer keramischer Bauteile im industriellen Produktionsmaßstab angewendet. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen im deutlich geringeren Energieverbrauch, der homogenen Aufheizung (geringer Temperaturgradient) und verringerter Verdichtungszeiten. Dies resultiert in einem wirtschaftlicheren Herstellungsprozess.

Diese Verfahren sind immer noch für Oxidkeramiken wie Al_2O_3 und ZrO_2 problematisch dahingehend, dass bei Raumtemperatur keine wirksame elektromagnetische Dissipation stattfindet. Dieses Hindernis wurde bisher unter Zuhilfenahme einer konventionellen Heizung überbrückt, da die Effektivität der dissipativen Ankopplung der Zentimeterwellen ab einer bestimmten Temperatur drastisch ansteigt. Dies erhöht jedoch wiederum den Zeit- und Energieaufwand, so dass die oben aufgeführten Vorteile dieser Technik stark relativiert werden. Eine Umgehung der konventionellen Heizung kann durch Zumischung

geeigneter Materialien, die schon bei Raumtemperatur signifikante Polarisationsverluste aufweisen, erreicht werden, oder geeigneter Sinterhilfsmittel. Nachteile dieser Methode liegen in den reduzierten mechanischen Eigenschaften der erkaltenden Keramik im Vergleich zum reinen Material. Insbesondere
5 für den Einsatz in prothetischen Medizinprodukten sind diese aus ästhetischen und Biokompatibilitätsgründen nicht geeignet.

Des Weiteren ist die Wahl des Dämmmaterials für die großindustrielle Nutzung noch nicht geklärt. Die Schwierigkeit besteht in der geringen thermischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Transparenz für die Zentimeterwellen.

Das der Erfindung zu Grunde liegende technische Problem bestand in der Schaffung eines Verfahrens, das die oben genannten Nachteile für die Anwendung vermeidet so dass die Mikrowellenbehandlung auch im nicht großtechnischen Bereich einsetzbar wird, insbesondere im Bereich der Dentalkeramik.

15 Das technische Problem wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung keramischer Teile mit bestimmter Porosität durch Sinterung mittels Mikrowellen, wobei in einem Gefäß zu sinternde Werkstoffe angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet dass

- die Mikrowellen Energie zur Sinterung über elektromagnetische Wellen im Bereich der Vakuumwellenlänge von 5 cm - 20 cm im Multimode mit einer elektromagnetischen Leistung bis zu einem Kilowatt in zu sinternde Werkstoffe einbringen,
 - das Gefäß, neben Primärmaterialien zum Aufbau des Gefäßes, aus einem Sekundärmaterial aufgebaut ist, das aus nichtmetallischen para-,
20 ferro- oder antiferromagnetischen Materialien besteht.
- 25

Die vorliegende Erfindung umgeht die obengenannten Probleme durch Nutzung von nichtmetallischen para-, ferro oder antiferromagnetischen Materialien, die als Tiegelmateriale geeignet sind, welches sich durch dissipative Teilabsorption der elektromagnetischen Zentimeterwellen bei Raumtemperatur, hohen

Schmelzpunkt und partieller Zentimeterwellentransparenz auch bei hohen Temperaturen (bis 1800°C) auszeichnet.

Die Benutzung dieses sogenannten Sekundärmaterials in einem Gefäß hat den Vorteil einer kontaminationsfreien Verdichtung des Primärmaterials aus dem

5 das Gefäß ansonsten besteht. Die Auflage des Primärmaterials innerhalb des Gefäßes, wie einen Tiegel, erfolgt z.B. durch hochtemperaturfeste anorganische Fasermaterialien mit geringer Zentimeterwellenabsorption und geringer Wärmeleitfähigkeit. Diese sind im Hochtemperaturofenbau an sich bekannt.

10 Dadurch das dieses Fasermaterial nur als Auflage dient, entfallen die obengenannten Nachteile. Bevorzugte Behältermaterialien sind vor allem nichtmetallische para-, ferromagnetische oder antiferromagnetische Materialien wie

Chrom-, Eisen-, Nickel- und Manganoxide und daraus abzuleitende Spinell- bzw. Perowskitstrukturen (gebildet mit Metalloxiden ohne signifikante Absorption der Zentimeterwellen, z.B. ZnO) oder ferro- oder antiferromagnetische

15 Spinell- wie z.B. Zinkochromit oder ferroelektrische Perowskitmaterialien wie z.B. Bariumstrontiumtitanate. Es ist vorteilhaft, dass die Schmelztemperatur dieser Materialien so hoch wie möglich ist. Falls dies nicht der Fall ist, sollte einen hochschmelzendes, nichtmetallisches Material mit hoher Zentimeterwellentransparenz, wie z.B. Zinkoxid, zugemischt werden. Der Vorteil bei dieser

20 Konstruktion des Zentimeterwellenofens ist, dass schon bei Leistungen von 1 Kilowatt bei 2,45 GHz im Multimode die hohe Temperatur von 1800°C erreicht wird. Somit wird dieser Ofen sehr preisgünstig und kleiner als herkömmliche Ofen für diesen Temperaturbereich.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorteilhafterweise als Material para, ferro bzw. antiferromagnetische Materialien wie Zinkochromit oder ferroelektrische Materialien wie Bariumstrontiumtitanat eingesetzt.

Die Vorteile bei bestimmten antiferromagnetischen Spinellstrukturen liegen in der hohen Schmelztemperatur und der schon bei Raumtemperatur hohen Verlustleistung von Mikrowellenstrahlung mit der herkömmlichen Frequenz von

30 2,45 GHz.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Wellenlängenbereich der elektromagnetischen Wellen zwischen 11 - 13 cm.

Dies ist der in der Konsumelektronik gebräuchlichste Frequenzbereich, so dass hier deutliche Kostenersparnisse vorliegen.

- 5 Die keramischen Teile, die erfindungsgemäß erhalten werden, weisen insbesondere eine Porosität von 0-50 Vol %, vorzugsweise 10 - 30 Vol % auf. Die Porosität ist über die Sintertemperatur steuerbar. Dichtgesinterte keramische Materialien (Porosität nahezu 0%) haben den Vorteil der hohen Festigkeit gepaart mit hoher Transluzenz.

Erfindungsgemäß können zur Erzeugung der Endfestigkeit der hergestellten Produkte die keramischen Teile mit einem Glas infiltriert werden.

- 15 Die porösen Teile können später leicht nachbearbeitet werden und durch geeignete Infiltrationsverfahren auf Basis von anorganischen Gläsern (z.B. Lanthansilikatgläser) oder organischen Materialien (z.B. UDMA, bis-GMA) verfestigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, dass die keramischen Teile auf eine definierten Enddichte gesintert werden. Das Erreichen hoher Enddichten bei keramischen Materialien wie z.B. Aluminiumoxiden oder Zirkoniumoxiden ist bisher nur mit sehr hohem zeitlichen und teuren konventionellen Erhitzungsverfahren erreichbar.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar zur Herstellung von dentalen Restaurationen.

- 25 Zur Einstellung ästhetischer Erfordernisse können dentalkeramische Gerüstteile mit dafür geeigneten Gläsern, wie z.B. Feldspatgläsern, Lithiumdisilikatgläsern oder Fluorapatitgläsern, verblendet werden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen die zur Herstellung dentalkeramischer Restaurationen verwendeten Materialien aus

Al_2O_3 , Spinell, Ce- bzw. Y-stabilisiertem ZrO_2 (z.B. TZP, PSZ, ...) oder aus Mischungen dieser Materialien.

Diese Keramiken zeigen die höchsten Festigkeitswerte und Risszähigkeiten bei keramischen Materialien.

- 5 Erfindungsgemäß können vollkeramische, dentale Restaurationen aus dentalen keramischen Massen, wie Feldspatgläsern, Lithiumdisilikatgläsern oder Fluorapatitgläsern hergestellt werden, wobei das erfindungsgemäße Verfahren zur Glasierung von vollkeramischen dentalen Teilen oder z.B. für dentalkeramischen Presskeramiken als Pressofen und Vorwärmofen verwendbar ist.

Die Vorteile liegen hier in der deutlich verkürzten Prozesszeit bei gleichzeitig geringerem Energie- und somit Kostenaufwand.

- 15 Zur Erhöhung der Dichtsinteremperatur kann das Material des Gefäßes erfindungsgemäß aus einer Mischung des Materials mit einem hochschmelzenden, nichtmetallischen Material mit hoher Zentimeterwellentransparenz in einem weiten Temperaturbereich bestehen.

Besteht das Sekundärmaterial nur aus einem Stoff, der eine hohe Mikrowellenabsorption bei Raumtemperatur aufweist, so kann die Mikrowellenamplitude so stark abgeschwächt werden, dass das zu sinternde Material nicht mehr genügend aufgeheizt wird.

Insbesondere ist das hochschmelzende, nichtmetallische Material mit hoher Zentimeterwellentransparenz Zinkoxid.

Zinkoxid hat eine hohe Schmelztemperatur von ca. 2000°C .

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Gefäß, bestehend aus dem Sekundärmaterial und einer hochtemperaturfesten Aluminiumoxidfaser.

- 25 Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels näher erläutert.

Es wurde ein Gefäß aus hochtemperaturfesten Aluminiumoxidmaterial (haltbar bis 1800°C) in der im Bild gezeigten Gefäßform (obere Bildhälfte zeigt Einzelteile des Gefäßes, untere Bildhälfte Gefäß im geschlossenen Zustand) hergestellt. Dieses wurde mit einem Sekundärmaterial in eine ringförmige Vertiefung

gefüllt. Das Sekundärmaterial besteht aus einer Mischung bzw. Mischkristallen von 50 Gew.-% Zinkochromit (ZnCr_2O_4) und 50 Gew.-% Zinkit (ZnO). Das zu sinternde Material besteht aus einem dentalen Kronenmaterial aus yttriumstabilisierten Zirkoniumoxid. Diese Kronenkappe wird in das Gefäß auf eine Aluminiumoxidbrennwatte gelegt und zusammen mit dem Gefäß in eine konventionelle Mikrowelle (900 W, Multimode, 2,45 GHz) gestellt. Diese wird für eine halbe Stunde bei voller Leistung (900 W) gefahren. Die Enddichte des so gesinterten Zirkoniumoxidmaterials liegt bei $6,06 \text{ g/cm}^3$ und somit bei der theoretischen Dichte dieses Materials.

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung keramischer Teile mit bestimmter Porosität durch Sinterung mittels Mikrowellen, wobei in einem Gefäß zu sinternde Werkstoffe angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet dass
- die Mikrowellen Energie zur Sinterung über elektromagnetische Wellen im Bereich der Vakuumwellenlänge von 5 cm - 20 cm im Multimode mit einer elektromagnetischen Leistung bis zu einem Kilowatt in zu sinternde Werkstoffe einbringen,
 - das Gefäß neben Primärmaterialien zum Aufbau des Gefäßes aus einem Sekundärmaterial aufgebaut ist, das aus einer Mischung oder Mischkristallen von nichtmetallischen para-, ferromagnetischen, anti-ferromagnetischen bzw. ferroelektrischen Materialien mit hochschmelzenden mikrowellentransparenten Materialien besteht.
- 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material aus einer Mischung von para-, ferro- bzw. antiferromagnetischen Material wie z.B. Zinkchromit (ZnCr_2O_4) mit 0- 99 Gew.-% Zinkit (Zinkoxid ZnO) besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Wellenlängenbereich der elektromagnetischen Wellen zwischen 11 - 13 cm liegt.
- 25 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass die keramischen Teile eine Porosität von 0-50 Vol % aufweisen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität zwischen 10 - 30 Vol % liegt. Die Porosität wird über den Temperaturverlauf eingestellt.
- 5 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung der Endfestigkeit die keramischen Teile mit einem Glas infiltriert werden.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die keramischen Teile auf eine definierten Enddichte gesintert werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den keramischen Teilen um dentale Restaurationen handelt.
- 15 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass dentalkeramische Gerüstteile mit dafür geeigneten Gläsern, wie z.B. aus Feldspatgläser, Lithiumdisilikatgläser oder Fluorapatitgläser, verblendet werden.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Materialien zur Herstellung dentalkeramischer Restaurationen bevorzugt aus Al_2O_3 , Spinell, Ce- bzw. Y-stabilisiertem ZrO_2 , (z.B. TZP TetragonalZirconiaPolycrystal, PSZ PartialStabilizedZirconia, ...) oder aus Mischungen dieser Materialien bestehen.
- 25 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung vollkeramischer, dentaler Restaurationen aus dentalen keramischen Massen, wie Feldspatgläser, Lithiumdisilikatgläser oder Fluorapatitgläser, wobei das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Glasierung von vollkeramischen dentalen Teilen oder z.B. für dentalkeramischer Presskeramiken als Pressofen und Vorwärmofen verwendet wird.
- 30 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass zur Erhöhung der Dichtsintertemperatur das Material

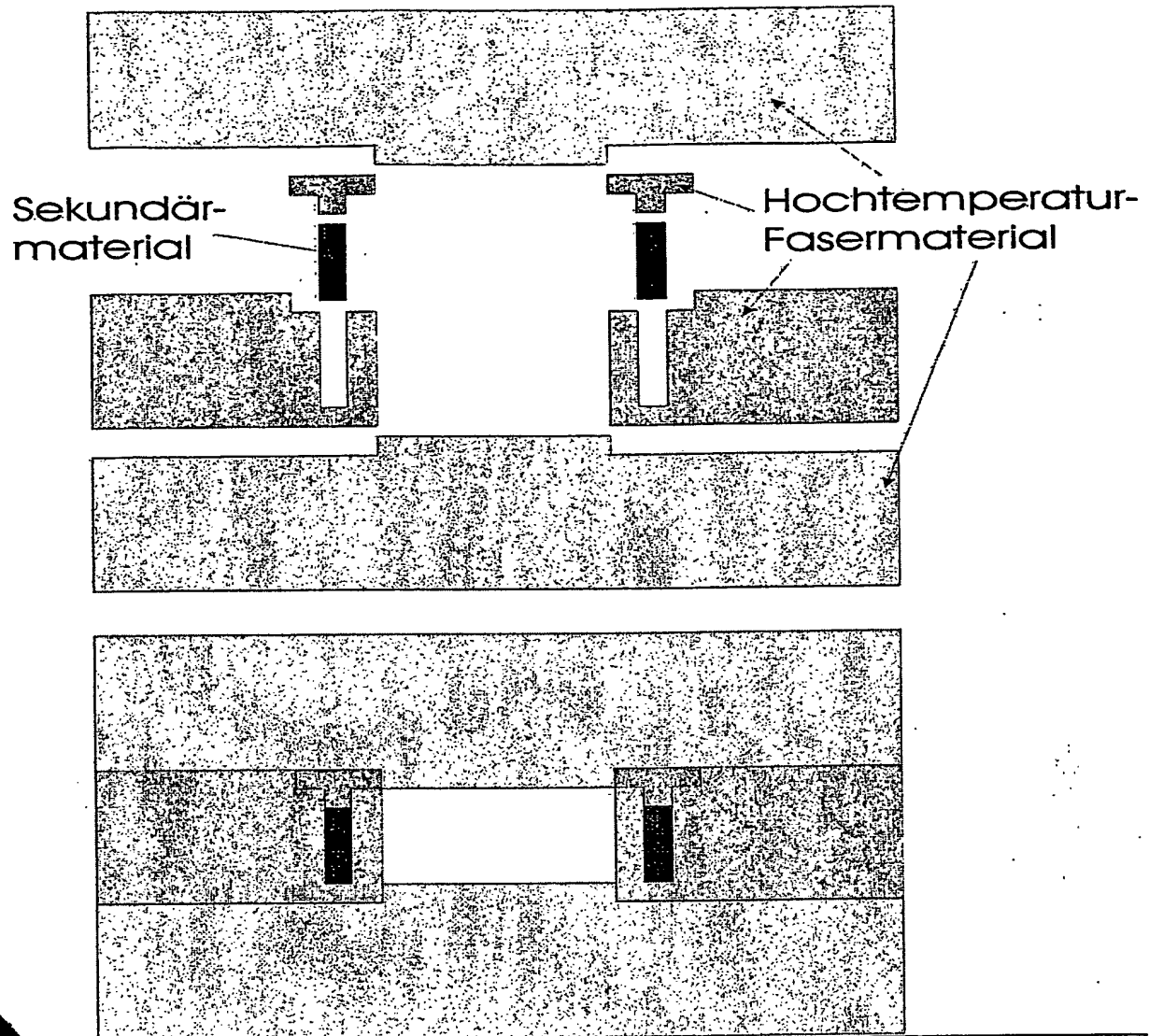
des Gefäßes aus einer Mischung des Materials mit einem hochschmelzenden, nichtmetallischen Material mit hoher Zentimeterwellentransparenz in einem weiten Temperaturbereich besteht.

- 5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das hochschmelzende, nichtmetallische Material mit hoher Zentimeterwellentransparenz Zinkoxid (ZnO) ist.
14. Gefäß zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 umfassend ein Primär- und Sekundärmaterial dadurch gekennzeichnet, dass das Sekundärmaterial ein nichtmetallisches para-, ferromagnetisches- bzw. antiferromagnetisches Material besteht.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung keramischer Teile mit bestimmter Porosität durch Sinterung mittels Mikrowellen, wobei in einem Gefäß zu sinternde Werkstoffe angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet dass

- 5 - die Mikrowellen Energie zur Sinterung über elektromagnetische Wellen im Bereich der Vakuumwellenlänge von 5 cm - 20 cm im Multimode mit einer elektromagnetischen Leistung bis zu einem Kilowatt in zu sinternde Werkstoffe einbringen,
- das Gefäß neben Primärmaterialien zum Aufbau des Gefäßes aus einem Sekundärmaterial aufgebaut ist, das aus einer Mischung von nichtmetallischen para-, ferromagnetischen-, antiferromagnetischen- bzw. ferroelektrischen Materialien mit hochschmelzenden mikrowellentransparenten Materialien.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.